

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

CLIPPEDIMAGE= JP406316768A  
PAT-NO: JP406316768A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06316768 A  
TITLE: ELECTROLESS PLATING METHOD FOR FLUORINE CONTAINING POLYIMIDE  
RESIN  
PUBN-DATE: November 15, 1994  
INVENTOR-INFORMATION:  
NAME  
OGASAWARA, SHUICHI  
ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME COUNTRY  
SUMITOMO METAL MINING CO LTD N/A  
APPL-NO: JP05125171  
APPL-DATE: April 28, 1993  
INT-CL (IPC): C23C018/26; H05K003/18  
US-CL-CURRENT: 427/306

ABSTRACT:

PURPOSE: To form an electroless plating coating film excelling in adhesibility when etching treatment is performed to the surface of a fluorine contg. polyimide resin to impart a catalyst and to give electroless plating by performing the etching treatment under specific conditions in two stages.

CONSTITUTION: After the surface of a fluorine contg. polyimide resin is subjected to etching treatment to impart a catalyst, electroless plating is performed. In the etching treatment, after first water solution contg. 10-80wt.% hydrazine is used to perform the etching treatment of the 1st stage, water solution contg. an appropriate amount of naphthalene-1-sodium is used to perform the etching treatment of the 2nd stage. As a result, a metal layer having sufficient adhesive strength is directly formed on the surface of the fluorine contg. polyimide resin.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

----- KWIC -----

FPAR:

PURPOSE: To form an electroless plating coating film excelling in adhesibility when etching treatment is performed to the surface of a fluorine contg. polyimide resin to impart a catalyst and to give electroless plating by performing the etching treatment under specific conditions in two stages.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-316768

(43)公開日 平成6年(1994)11月15日

(51)IntCl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 2 3 C 18/26				
// H 0 5 K 3/18		A 7511-4E		

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平5-125171	(71)出願人	000183303 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号
(22)出願日	平成5年(1993)4月28日	(72)発明者	小笠原 修一 千葉県市川市中国分3-18-35
		(74)代理人	弁理士 押田 良久

(54)【発明の名称】 フッ素を含有するポリイミド樹脂の無電解めっき方法

(57)【要約】

【目的】 フッ素を含有するポリイミド樹脂表面にTABやFPC等の電子部品の素材として使用するのに適した十分な密着強度を有する金属層を直接形成することのできるようなポリイミド樹脂の無電解めっき方法を提供することを目的とする。

【構成】 フッ素を含有するポリイミド樹脂表面にエッチング処理を施し、触媒を付与した後無電解めっきを施す工程において、エッチング処理に際して、まずヒドラジンを含有する水溶液を用いて1段目のエッチングを行った後、ナフタレン-1-ナトリウムを含有する溶液を用いて2段目のエッチングを行うことを特徴とするフッ素を含有するポリイミド樹脂の無電解めっき方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素を含有するポリイミド樹脂表面にエッチング処理を施し、触媒を付与した後、無電解めっきを施す工程において、エッチング処理に際して、先ずヒドラジンを含有する水溶液を用いて1段目のエッチング処理を行った後、ナフタレン-1-ナトリウムを含有する溶液を用いて2段目のエッチング処理を行うことを特徴とするフッ素を含有するポリイミド樹脂の無電解めっき方法。

【請求項2】 ヒドラジンを含有する水溶液中のヒドラジン濃度は、10重量%乃至80重量%である請求項1記載のフッ素を含有するポリイミド樹脂の電解めっき方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はフッ素を含有するポリイミド樹脂表面に無電解めっきを施した場合において、めっき被膜の密着強度を向上することができるとする無電解めっき方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ポリイミド樹脂は優れた耐熱性を有し、また機械的、電気的および化学的特性において他のプラスチック材料に比べて遜色がないところから、例えば、プリント配線板(PWB)、フレキシブルプリント基板(FPC)、テープ自動ボンディング(TAB)実装等はこのポリイミド樹脂の表面に銅等の金属被膜を形成した基板を用いて製造されている。

【0003】従来このような基板を製造する方法としては、ポリイミド樹脂と銅箔とを接着剤を用いて貼り合わせるラミネート法が採られていた。しかしながら、このラミネート法によって得られた基板では、銅被膜のエッチング処理やフォトレジストの剥離処理に際して基板の銅被膜とポリイミド樹脂との界面に存在する接着剤層に塩素イオン等の不純物が吸着され、基板上に形成された回路の間隔が狭い場合には絶縁不良を生ずる等の問題が発生することがあった。

【0004】このような欠点を解消するためにポリイミド樹脂表面に接着剤を介在させることなく金属層を直接形成させる方法が検討されている。この方法の1つとしてポリイミド樹脂表面に無電解めっきにより金属被膜を形成する方法が提案されている。この方法は、ポリイミド樹脂表面をアルカリ等でエッチング処理して親水化した後、パラジウム等の触媒を付与し、しかる後無電解めっきを施す方法である。

【0005】一方、最近ICやLSIの高速処理化が進められており、これに伴って、ICやLSIを装着したFPやTABに対して低誘電率化が求められている。これに対してポリイミド樹脂の誘電率は、ポリイミド樹脂として一般的に市販されているもの、例えば東レ・デュボン社製のポリイミド樹脂「カブコン」では3.5であ

り、他の絶縁材料に較べて比較的低い値を示しているが、さらに誘電率の低いものが要求されている。これに対してテフロン樹脂は、誘電率に関してはきわめて低く理想的であるが、耐熱性、機械的強度の面からFPCやTABに用いるには問題がある。そこで、このような観点からフッ素を加えたポリイミド樹脂の開発が行われている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記した基板は、ポリイミド樹脂にフッ素を含有させることによって、ポリイミド樹脂特有の優れた熱的、機械的特性と、フッ素の低誘電率、低吸水性とを合せ持った絶縁体を得ることを目的として開発されたものである。しかしながら、このようなフッ素を含有したポリイミド樹脂に無電解めっきを施す場合に、従来から行われているようなポリイミド樹脂の無電解めっき方法で行うときは、十分な密着強度を有する無電解めっき被膜を得ることが困難であった。

【0007】本発明は、フッ素を含有するポリイミド樹脂表面にTABやFPC等の電子部品の素材として使用するのに適した十分な密着強度を有する金属層を直接形成することのできるようなポリイミド樹脂の無電解めっき方法を提供することを目的とするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、フッ素を含有するポリイミド樹脂に無電解めっき処理を施すに当たり、前処理として従来のポリイミド樹脂に対して行われているエッチング法を適用してエッチング処理を行った場合には、実際に化学的に改質されるのはフッ素を含まないポリイミド樹脂の部分のみであること、またエッチング処理の際に、樹脂表面から含有フッ素を離脱させた場合には、無電解めっき被膜の密着性を向上させることができることなどを見出し本発明を完成させるに至った。

【0009】上記した課題を解決するための本発明の方法は、フッ素を含有するポリイミド樹脂表面にエッチング処理を施し、触媒を付与した後無電解めっき処理を施す工程において、ヒドラジンを含有する水溶液によって1段目のエッチング処理を施した後、さらにナフタレン-1-ナトリウムを含有する溶液を用いて2段目のエッチング処理を施すことを特徴とするフッ素含有ポリイミド樹脂の無電解めっき方法である。

【0010】本発明において、最初に施すヒドラジン含有水溶液でのエッチング処理において、ヒドラジンの濃度を10重量%以上、80重量%以下とすることがその後の処理を効果的に行う上で望ましい。

## 【0011】

【作用】本発明において、無電解めっきの前処理として行われるエッチング処理を、上記したように2段階に分けて行うのは、1段目のヒドラジン含有水溶液によるエッチング処理によってフッ素を含有するポリイミド樹脂

におけるポリイミド樹脂成分のイミド基を還元開裂して該樹脂表面に親水性を与え、該樹脂表面への触媒付与を均一かつ容易に行うことができるようにし、ナフタレン-1-ナトリウム含有溶液を使用した2段目のエッチング処理によって、フッ素含有ポリイミド樹脂の表面部分からフッ素を離脱するためである。2段目に行われるエッチング処理溶液中のナフタレン-1-ナトリウムの濃度は、ポリイミド樹脂表面からのフッ素の離脱速度と関係があり、ポリイミド樹脂中のフッ素の結合状態、フッ素含有量によって異なるために一概に限定することはできず、実操業に即して、予め最適濃度を決定しておく必要がある。また、このような理由から、該ナフタレン-1-ナトリウムを含有する溶液を用いてエッチング処理を施す場合における、処理時間、温度等も一概に限定することはできない。

【0012】また、1段目の親水性付与のためのエッチング処理に用いるヒドラジン含有水溶液中のヒドラジン濃度は10重量%以上、80重量%以下とすることが望ましい。これはヒドラジン濃度が10重量%未満であると、エッチング処理を施すに際して、処理温度を高めたり、処理時間を長くしたりしてもポリイミド樹脂の還元開裂効果が得られず、その後の触媒付与処理、無電解めっき処理を効果的に行うことができなくなるからであり、また80重量%を超えると、ポリイミド樹脂のエッチング速度が過大となってエッチングが均一に行われなくなるほか、その後に行われるナフタレン-1-ナトリウム溶液によるエッチングも均一に行われなくなり、何れの場合においても無電解めっきによって得られるめっき被膜に部分的な未着部分を生じたり、密着強度にバラツキを生じたりするようになるためである。

【0013】フッ素含有ポリイミド樹脂を使用した基板において、2段階のエッチング処理を施さずに、従来の如くヒドラジン水溶液のみのエッチング処理を施した場合には、無電解めっきにより得られる被膜の密着強度は著しく低下する。

【0014】本発明における2段目のエッチング処理は、最初にヒドラジン含有水溶液を用いたエッチング処理を施し、その後ナフタレン-1-ナトリウム含有溶液によるエッチングを行うという順序を採ることが重要であって、若しこの順序を逆にナフタレン-1-ナトリウム含有溶液を使用したエッチング処理を先に施すときは、該処理によってポリイミド樹脂表面のフッ素成分の離脱は行い得るものの、その後施すヒドラジンを含有する水溶液によるエッチング処理によって、骨格を形成するポリイミド樹脂の一部が溶解されるために処理後の表面に再びフッ素成分が露出するので、無電解めっき処理に際してのめっき被膜の密着強度の改善効果は得られなくなる。

【0015】なお、本発明の方法において行われるエッチング処理後の触媒付与処理、無電解めっき処理にお

る処理方法および処理条件、無電解めっきにより、ポリイミド樹脂表面に被着すべき金属の種類等は、この種のFPC、TAB等に用いられる絶縁基板材料の製造に際して、従来一般的に行われている公知の方法および条件に準じて行うことができるのでその詳細な説明は省略する。

#### 【0016】

【実施例】次に本発明の実施例について比較例とともに説明する。

#### 10 実施例1

基板材料として、トリフルオロメチル基を有するフッ素化ジアミンと酸無水物とから合成されたフッ素31重量%を含有する幅30cm、長さ30cm、厚さ50μmのポリイミド樹脂表面の片面にシール材を施し、ヒドラジン30重量%を含有する水溶液中に25℃で2分間浸漬して1段目のエッチング処理を施した後水洗を行い、エチルアルコールに浸漬した後乾燥して表面の水分を除去し、次いでナフタレン-1-ナトリウム40重量%を含有する溶液に25℃で2分間浸漬して、2段目のエッチング処理を施し、しかる後水洗を行い、その後引き続き触媒付与剤として奥野製薬社製「OPC-80チャタリストM」を用いて25℃で5分間の触媒付与処理を行い、さらに水洗後触媒促進剤として奥野製薬社製「OPC-555アクセレーター」による25℃での7分間の促進処理を行って十分な水洗を行った。しかる後、シール材を剥離除去して表1に示す条件で基板の表面に無電解銅めっき処理を行った。

#### 【0017】

##### 【表1】

#### 30 (無電解めっき液組成)

CuSO <sub>4</sub> ・5H <sub>2</sub> O	: 10g/l
EDTA・2Na	: 30g/l
37% HCHO	: 5ml/l
2, 2'-ジピリジル	: 10mg/l
PEG#1000	: 0.5g/l

##### (無電解めっき条件)

温度	: 65℃
攪拌	: 空気攪拌
時間	: 10分間
pH	: 12.5

40 この処理によって基板上に0.2μmの厚さの無電解銅めっき被膜を均一に形成することができた。次にこの基板に対して表2に示す条件で電気銅めっき処理を施した。

#### 【0018】

##### 【表2】

##### (電気めっき液組成)

CuSO <sub>4</sub> ・5H <sub>2</sub> O	: 80g/l
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	: 180g/l

#### 50 (電解条件)

5

温度 : 23℃  
 陽極 : 含りん銅  
 陰極電流密度 : 3 A/dm<sup>2</sup>  
 攪拌 : 空気およびカソード  
 ロッカー  
 時間 : 1時間

以上の処理によってフッ素を含有するポリイミド樹脂基板上に最終的に35μmの厚さの銅めっき被膜を形成することができた。得られた銅めっき被膜の密着強度をJIS C-6481によって測定したところ、1.2 kgf/cm<sup>2</sup>であり、FPCやTAB用の基板材料として十分に使用に耐え得る密着強度値を示すものであった。

#### 実施例2

1段目のエッチング処理をヒドラジン10重量%を含有する水溶液を用い、40℃で5分間行った以外は実施例1と同様の手順でフッ素を含有するポリイミド樹脂基板上に無電解銅めっき処理および電解銅めっき処理を行って35μmの厚さの銅めっき被膜を形成し、実施例1と同様にして該めっき被膜の密着強度を測定したところ、1.0 kgf/cm<sup>2</sup>であり、FPCやTAB用の基板材料として十分に使用に耐える密着性値を示すものであった。

#### 実施例3

1段目のエッチング処理をヒドラジン80重量%を含有する水溶液を用い、25℃で30秒間行った以外は実施例1と同様の手順でフッ素を含有するポリイミド樹脂基板上に無電解銅めっき処理および電解銅めっき処理を行って35μmの厚さの銅めっき被膜を形成し、実施例1と同様にして該めっき被膜の密着強度を測定したところ、1.0 kgf/cm<sup>2</sup>であり、FPCやTAB用の基板材料として十分に使用に耐える密着強度値を示すものであった。

#### 比較例1

1段目のエッチング処理をヒドラジン5重量%を含有する水溶液を用い、50℃で1時間行った以外は実施例1と同様の手順でフッ素を含有するポリイミド樹脂基板上に無電解銅めっき処理および電解銅めっき処理を行って35μmの厚さの銅めっき被膜を形成し、実施例1と同様にして該めっき被膜の密着強度を測定したところ、0.5 kgf/cm<sup>2</sup>であり、FPCやTAB用の基板材料として使用するには信頼性に欠ける密着強度値を示すものであった。

#### 比較例2

1段目のエッチング処理をヒドラジン90重量%を含有する水溶液を用い、25℃で10秒間行った以外は実施例1と同様の手順でフッ素を含有するポリイミド樹脂基板上に無電解銅めっき処理および電解銅めっき処理を行

6

って35μmの厚さの銅めっき被膜を形成し、実施例1と同様にして該めっき被膜の密着強度を測定したところ、1.0 kgf/cm<sup>2</sup>であったが、めっき被膜の未着部分および部分的に密着強度の著しく低い部分が存在し、この基板をFPCやTAB用の基板材料として用いることはできなかった。

#### 比較例3

2段目のナフタレン-1-ナトリウム含有溶液によるエッチング処理を行わず、1段目のヒドラジン含有水溶液によるエッチング処理のみを行った以外は実施例1と同様の手順でフッ素を含有するポリイミド樹脂基板上に無電解銅めっき処理および電解銅めっき処理を行って35μmの厚さの銅めっき被膜を形成し、実施例1と同様にして該めっき被膜の密着強度を測定したところ、0.4 kgf/cm<sup>2</sup>であり、FPCやTAB用の基板材料として使用するには信頼性に欠けるものであった。

#### 比較例4

1段目のヒドラジン含有水溶液によるエッチング処理を行わず、2段目のナフタレン-1-ナトリウム含有溶液によるエッチング処理のみを行った以外は実施例1と同様の手順でフッ素を含有するポリイミド樹脂基板上に無電解銅めっき処理および電解銅めっき処理を行って35μmの厚さの銅めっき被膜を形成し、実施例1と同様にして該めっき被膜の密着強度を測定したところ、0.2 kgf/cm<sup>2</sup>であり、FPCやTAB用の基板材料として使用するには信頼性に欠けるものであった。

#### 比較例5

ヒドラジン含有水溶液によるエッチング処理とナフタレン-1-ナトリウム含有溶液によるエッチング処理を実施例1の場合とは順序を逆にして各エッチング処理を行った以外は実施例1と同様の手順でフッ素を含有するポリイミド樹脂基板上に無電解銅めっき処理および電解銅めっき処理を行って35μmの厚さの銅めっき被膜を形成し、実施例1と同様にして該めっき被膜の密着強度を測定したところ、0.6 kgf/cm<sup>2</sup>であり、まためっき被膜の未着部分および部分的に密着強度が著しく低い部分が存在し、この基板をFPCやTAB用の基板材料として使用することはできなかった。

#### 【0019】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の方法による場合は、フッ素を含有するポリイミド樹脂に対しても、密着性に優れた無電解めっき被膜を形成することが可能となるので、従来のポリイミド樹脂の有する優れた特性に加え、誘電率が低い特性を有する基板を作成することができるために、優れた高周波特性を有するFPC、TAB実装用の基板材料として高い信頼性をもって使用することができる。